

# 대한민국 공개특허공보 특1995-0702784 (1995.07.29) 1부.

[첨부그림 1]

10-0299657

## (19) 대한민국특허청(KR) (12) 등록특허공보(B1)

|   |   |
|---|---|
| (51) Int. Cl. <sup>4</sup><br>H05B 33/14<br>C09K 11/06<br>H05B 33/10  | (45) 공고일자 2001년10월22일<br>(11) 등록번호 10-0299657<br>(24) 등록일자 2001년06월11일  |
| (21) 출원번호 10-1995-0700309<br>(22) 출원일자 1995년01월26일<br>변역문제출일자 1995년01월26일<br>(86) 국제출원번호 PCT/GB1993/01573<br>(86) 국제출원일자 1993년07월26일<br>(81) 지정국 국내특허 : 일본 대한민국 미국 EP 유럽특허 : 오스트리아 벨기에 스위스 리히텐슈타인 시아프러스 독일 덴마크 스페인 핀란드 프랑스 영국 그리스 아일랜드 이탈리아 룩셈부르크 모나코 네덜란드 포르투갈 스웨덴 | (65) 공개번호 특1995-0702784<br>(43) 공개일자 1995년07월29일<br>(87) 국제공개번호 WO 1994/03030<br>(87) 국제공개일자 1994년02월03일  |
| (30) 우선권주장 9215928.4 1992년07월27일 영국 (68)  |   |
| (73) 특허권자   | 캠브리지디스플레이테크놀로지리미티드<br>영국캠브리지스테이션로드 13   |
| (72) 발명자  | 프렌드, 리처드앤리<br>영국캠브리지바튼로드37<br>홍즈, 앤드루부루스<br>영국캠브리지뉴튼로드19<br>브래들리, 도날드앤코너<br>영국캠브리지사이어뉴잉클캠브리지로드48<br>번, 폴레슬리<br>영국옥스포드사우스팍스로드다이슨패린트러버토리<br>크래프트, 아노<br>독일연방공화국뒤셀도르프탈-고이겐스트라췌 170<br>브라운, 이당리차드<br>네덜란드발렌스와드데크레이젠백199<br>버로우즈, 제레미앤리<br>영국캠브리지리버사이드51<br>그린헨나일<br>영국캠브리지트리니티레인클러머탈리지<br>박장현 |
| (74) 대리인  | 박장현   |

실사명 : 민경선

### (54) 전계발광소자제조방법

#### 요약

피지티브 및 네가티브 전하 캐리어 주입 전극사이에 반도체성 공역화된 폴리머의 층을 포함하는 전계발광 소자에 있어서, 장벽은 반도체성 공역화된 폴리머 및 네가티브 캐리어에 대한 전하 캐리어 주입층 사이에 위치된다. 장벽층은 반응성 전하 캐리어 주입층에 의해 방출된, 예를 들어 도발 이온으로부터 반도체성 공역화된 폴리머의 층을 보호한다. 장벽층은 그 자체가 또한 광 발광인 어떠한 환경에 있게 된다.

#### 도면

#### 도면

#### 도면

[발명의 명칭]

전계발광 소자 제조 방법

[도면의 간단한 설명]

제 4 도는 (a) 샘플 I, (b) 샘플 II, (c) 샘플 III, (d) 샘플 IV, (e) 단층 코폴리머 전개말판 소자, (f) 단층 PPV 전개말판 소자의 방출 스펙트럼도 (b) 및 (d) 오버레이의 피크 방출에 대해 정규화됨) 및 곡선 9는 폴리머 c)MBPPV에 관련된 곡선 1는 폴리머 a)PPV에 관련된 곡선 1는 코폴리머 b)에 관련된, (g) 내지 (i)는 폴리머 d) 및 c) 자체의 홀수 스펙트럼의 도식도.

## 6 : 파지티브 접촉

이러한 소자들은 응용-처리기술(solution-processing techniques)을 사용하여 대 영역을 통해 제 조될 수 있기 때문에 대 영역 플랫-패널 디스플레이로서 권위를 제공한다. 이러한 전개 방법(EL) 소자의 기본 구조는 두 개의 전극 즉, 두 전극 중 하나는 전자를 주입하고 나머지 하나는 홀을 주입한 가위저 절리터 필름으로 이루어진다.

상기 네이밍 인용 문헌에서는, 전하 주입 전극의 선택을 통한 전자 및 홀 주입의 광학의 중요성이 인지된 것이다. 이러한 발견에 의해서, 전자의 주입 및 도핑은 용매에 대한 각도 발광학이 될 용이하다는 것은 명백하다; 이것은 상기 발광 전지에서서, 본래에 기술된 바와 같이, 합성과 같은 낮은 일 함수 금속이 네가티브 접촉층으로 사용될 때, 개선된 소자 효율성 논제로 제시된다. 광발광 (photoluminescence) 연구로부터 이러한 플러미데에서의 여기자(exciton)에 대한 전자 비-방사-성, 및 채널(non-radiative decay channel)은 링창 (quenching) 속도로 적용되는 전하 결정에 대한 여기자 확산에 의한 것임이 확인되었다. 금속 주입 전극은 많은 광전 상태를 제공할 수 있고, 호스트는 발광 (플러미) 속 및 합성 (전극) 속 사이에 부가적인 용도를 도입할 수 있다. 실제로, 전극은 전하를 운반할 수 있다. 이에 대해, 플러 (메틸에테르플러미드) PMAEDT 트리스 용액의 2-(4-비닐페닐)-5-(4-3-비닐페닐)-1,3, 4-옥사다시몰 (부틸 PRD)이 사용되었다. 이러한 용은 메탈 전극에 대한 여기자 이동을 방지하고, 전자 주입을 향상시키도록 제공된다. 이에 관련된 참조자료로는 1991년 12월 보스턴의 MRS Fall Meeting, Symposium M, MRS Symposium Proceeding 247, 647-654(1992)에 실린 P. L. Burn, A. B. Holmes, A. Kraft, A. R. Brown, D. D. C. Bradley 및 R. H. Friend에 의해 발표된 공역화된 플러미데를 기초한 발광 다이오드 : 발라 및 효율 제어가 있다.

PCT/WO92/03490에서 실시예로 기술된 바와 같이, 그 내용은 본원의 참조자료로서 인용되며, PPV는 그 밴드폭을 제어하도록 한화적으로 수정될 수 있다. 예를들어, 플러(2,5-디메틸스피로비날비날)는 PPV에 대해 서, 다수의 0.4eV이하, 적색-미동한다. PPV의 코폴머 및 플러(2,5-디메틸스피로비날비날)는 PPV 코폴머는 밴드 갭의 미세-튜닝(fine-tuning)을 허용한다. 더욱이, 전구물질 이탈기의 제1인 제거는 PPV 코폴머의 적색- 및 청색-이동 양쪽 모두를 허용하고, 후자는 비광학화의 기의 존재에 의해 사슬을 따라 광학화를 차단하도록 돕는다.

본 발명자들은 전극식기에 하나 이상의 평행한 홈이 새겨진 플라스틱을 이용하여, 이러한 타입의 구조의 하나와 접합된 발광판의 다른 면에 형성된 패턴이 공동-계류 중인 소자에 의해 얻어지는 특정한 장 광을 발광하는 발광판의 패턴이 형성된 방식의 다른 패턴과 바로 같이 합성되고, 이는 제 1의 PCT/8933/01574호 (Page White & Farrer 참조번호 74149/YRD)에서 제 2의 특허 자료로서 인용된다.

특히 적절한 색 발광층은 용해되는 공액화된 폴리머, 폴리머(2-메톡시-5-(2-에틸헥실옥시)-1,4-페닐렌비닐렌) PPHV 이다. 유사하게, 폴리(2-메톡시-5-(2-페닐헥실옥시)-1,4-페닐렌비닐렌), 폴리(2-메톡시-5-헥실옥시-1,4-페닐렌비닐렌), 또는 폴리(2-메톡시-5-도데실옥시-1,4-페닐렌비닐렌)는 색 발광층으로 사용될 수 있다. 다른 적절한 층은 폴리(3-도데실스티렌비닐렌)이다. 본 발명의 한 목적은 이러한 층, 및 유사한 층이 효율적으로 기능을 수행하도록 보호되는 소자를 제공하는 것이다.

본 말발의 양산에 따르면, 파지타의 전하 캐리어를 주입시킬 수 있는 제 1 전하 캐리어 주입층과, 용해된 공액화된 폴리머이고, 시전광판의 전하에서 여기된 방사가 방출될 때 선택된 밴드 갭을 갖는 반도체 공액화된 폴리머의 제 1 층과, 네가티브 전하 캐리어를 주입시킬 수 있는 제 2 전하 캐리어 주입층과, 상층을 가로질러 전계가 공급될 수 있게 하는 수단과, 제 2 전하 캐리어 주입층과 제 1 층 사이에 배치되며, 용해되지 않는 장벽 층인 반도체 공액화된 폴리머의 제 2 층으로 이루어진 전계발광 소자가 제 1 층과 제 2 층 사이에 배치된다.

제 1 전하 캐리어 주입층은 인듐-주석 산화물(ITO)이다. 제 2 전하 캐리어 주입층은 일반적으로 낮은 일함수를 가지고 반응성인, 예를 들어 합금을 포함하는 물질이다. 따라서 용해되는 폴리머 층은 용해되는

폴리머 층을 반응성 전하 캐리어 주입층에 의해 방출되는 모발 이온으로부터 보호하도록 제공된다.

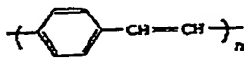
제 2 층은 열 변전에 의해 공액화된 폴리머에 대해서 전구물질로부터 변환되는 것일 하나이다.

공액화된 폴리머의 장벽 층을 제공하는 한 방법은 용액 또는 용융 처리 또는 기상 증착법을 포함한다. 다른 방법은 폴리머 층을 증착시키고 인 사이투(in situ)로 기교반응을 일으킴에 의해 이를 용해되지 않고 반응되지 않도록 제공한다.

제 2 폴리머 층은 또한 방출 방사할 수 있으며, 제 1 및 제 2 층의 두께는 그 부분이 적어도 소자의 방출 영역내에 있도록 선택되고, 여기서 방사능 양쪽 층으로부터 방출된다. 본원에서 사용되는 '공액화된 폴리머(conjugated polymer)'란 용어는 사슬의 길이방향을 따라 연장된 파이 분자 오비탈을 갖거나 또는, 실질적으로 공액화되어, 주 사슬을 따라 무작위적이거나 또는 규칙적으로 다양한 위치에서 공액화에 대한 차단을 갖게 되는 폴리머를 나타낸다. 호모폴리머 및 코폴리머는 공액화된 폴리머내에 포함된다. 본 발명은 많은 전계발광 필름을 형성할 수 있는 모든 공액화된 폴리머를 사용할 수 있다.

특히, 바람직한 공액화된 폴리머는 폴리(p-페닐렌 비닐렌) PPV 및 폴리머를 포함하는 코폴리머를 포함한다. 각각의 층에 사용되는 바람직한 특성의 폴리머는 산소, 습도에 안정해야만 하고, 상용된 온도로 노출되는 것에 대해 안정해야 하고, 그것들은 기초층에 대한 우수한 접착성, 열적-응고 및 스트레치-유도된 크래킹에 대한 우수한 저항성, 수축, 팽윤, 재-결정 또는 다른 형태학상의 변형에 대한 우수한 저항성을 가져야 한다. 또한, 폴리머 필름은, 예를 들어 고 굴절률 및 고 용융점에 대해, 이온/원자 이동 프로세스에 대해서 탄력성이 있어야 한다. 특히, 바람직한 폴리머는 상기에 언급된 논문에서 기술되며, 특히 참조자료로서 인용되는 PCT/WP90/13148에 기술되어 있다.

공액화된 폴리머의 필름은 바람직하게는 다음 식의 폴리(p-페닐렌비닐렌)(PPV)의 필름이다.

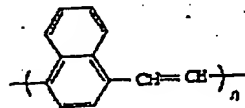


여기서, 페닐렌 고리는 알킬(바람직하게는 메틸), 알콕시(바람직하게는 메톡시 또는 에톡시) 또는 할로겐(바람직하게는 염소 또는 브롬)으로부터 각각 독립적으로 선택된 하나 또는 그 이상의 치환기를 선택적으로 싣힌다.

치환된 유도체를 포함하는 모든 폴리(아릴렌비닐렌) 또는 모든 폴리(아릴렌)가 적합하다. 본원의 명세서 전반을 통하여, 용어 '아릴렌'의 범위는 통상 고리 구조를 포함하는 하나 이상의 고리 구조를 포함하는 아릴렌 뿐만 아니라, 헤테로아릴렌을 포함하는 모든 타입의 아릴렌을 포함한다.

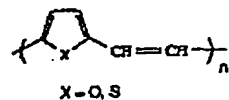
폴리(p-페닐렌비닐렌)로부터 유도되는 다른 공액화된 폴리머는 또한 본 발명의 EL 소자에서 폴리머 필름으로 사용되기에 적합하다. 이러한 유도체의 일반 실시예는 다음으로부터 유도된다:

(i) 폴리(p-페닐렌비닐렌)에서의 페닐렌 고리를 통상 고리 시스템으로 대체시킨다. 즉, 페닐렌 고리를 다음과 같은 구조로 주머니도록 안트라센 또는 나프탈렌 고리 시스템으로 대체시킨다:



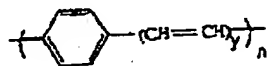
이러한 선택적인 고리 시스템은 페닐렌 고리에 대해서 상기 기술된 타입의 하나 또는 그 이상의 치환체를 또한 싣히게 된다.

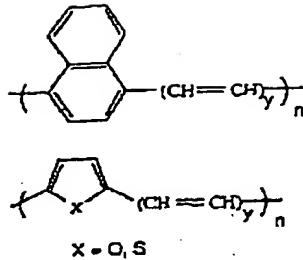
(ii) 페닐렌 고리를 다음과 같은 구조를 제공하도록 푸란 또는 티오펜과 같은 헤테로사이클릭 고리 시스템으로 대체시킨다:-



미전과 같이, 헤테로사이클릭 고리는 페닐렌 고리와 관련하여 전술된 타입의 하나 또는 그 이상의 치환체를 싣힌다.

(iii) 다음과 같은 구조를 제공하도록 각각의 페닐렌 고리(또는 (i) 및 (ii)에 기술된 각각의 다른 선택적인 고리 시스템)와 관련된 비닐렌 부분의 수를 증가시킨다:-





여기서,  $y$ 는 2, 3, 4, 5, 6, 7, ... 을 나타낸다.

다시한번 설명하지만, 고리 시스템은 전술한 다양한 치환체를 실험한다.

이러한 다양하고 상이한 PPV 유도체는 상이한 반도체 에너지 갭을 갖게 된다.

본 발명에 사용하기에 특히 적합한 다른 폴리머는 PCT/092/03490호에서 논의된 반도체성 코폴리머이고, 그 내용은 본원의 참조자료로서 인용된다. 바람직한 실시예에서, 코폴리머는 코폴리머의 팔을 형성중인 제거에 대해서 실질적으로 안정한 수성된 기가 포함됨에 의해 포화된 코폴리머의 비닐기의 비율을 갖는 공액화된 폴리(아닐렌비닐렌) 코폴리머이다. 포화된 비닐기의 비율은 공액화의 연장을 조절하며, 이에 따라 코폴리머의 반도체 밴드갭을 조절한다.

바람직하게는, 본 발명에 사용되는 폴리머는 공액화된 형태로 연속적으로 변환되는 전구물질이거나 또는 실질적으로 용해되는 폴리머로서 처리가능하다. 여기서 언급되는 다수의 폴리머는 전계발광이고, 제 1 층으로 선택될 수 있다. 나머지는 전계발광 특성을 갖지는 않지만 제 2 장벽 층으로 적당하다.

바람직한 실시예에서, 용해되는 공액화된 폴리머 층은 폴리(2, 5-디알콕시페닐렌비닐렌), 예를 들어 폴리(2-메톡시-5-(2-에틸헥실옥시)-1, 4-페닐렌비닐렌), MEHPPV 이고, 용해되지 않는 폴리머 층은 PPV 폴리(2, 5-디에톡시-p-페닐렌비닐렌)으로부터 준비된 코폴리머이다. 용해되지 않는 폴리머 층은 PPV 이다.

바람직한 실시예에서는, 폴리(p-페닐렌비닐렌), PPV의 용해되는 층 및 용해되지 않는 층 사이에 제 3 층이 있고, 이것은 테트라히드로티오펜(THT)-이탈 전구 물질 폴리머로부터 처리된다. 적당하게 선택된 두께로, 모든 세 층이 광을 방출하도록 할 수 있다. 다른 실시예에서는, 제 1 전하 캐리어 주입층에 인접한 전구물질로부터 변환된 용해되지 않는 공액화된 폴리머의 제 4 층이 존재한다. 제 2 층에서 공액화된 폴리머에 대한 전구물질의 변환은 산(H<sup>+</sup> 이온)을 방출시키고, 전하 주입층에 인접한 제 4 폴리머 층은 이러한 H<sup>+</sup> 이온에 의한 화학적 파괴 작용으로부터 전하 캐리어 주입층을 차폐하도록 제공된다. 파지티브 전하 캐리어 주입층에 인접한 제 4 폴리머 층은 불활성이거나 또는 간접 전하(예를 들어, PPV에 대한 메톡시-치환 전구물질 폴리머, 디메톡시-PPV, 디에틸-PPV, 폴리비닐렌 및 유도체, 폴리비닐카르바졸, 디에틸-PPV 및 다른 저 높은 밴드갭 폴리머의 혼합물)을 가짐으로써 방출 영역에 대한 파지티브 전하 캐리어의 도달에 조력하게 한다.

본 발명의 다른 양상에 따르면,

파지티브 전하 캐리어를 주입하기 위한 제 1 전하 캐리어 주입층을 제공하는 단계와,

상기 전하 캐리어 주입층 상에 제 1 용매의 용액에서 용해되는 폴리머의 제 1 층을 증착하는 단계와,

제 2 용매의 용액에서 전구물질의 형태로 제 2 층을 증착하는 단계와,

전구물질이 용해되지 않는 폴리머로 변환되어도 소자를 열처리하는 단계와,

네가티브 전하 캐리어를 주입하기 위한 제 2 전하 캐리어 주입층을 증착하는 단계로 이루어진 전계발광 소자를 제조하는 방법이 제공된다.

본 발명의 다른 양상에 따르면,

파지티브 전하 캐리어를 주입하기 위한 제 1 전하 캐리어 주입층을 제공하는 단계와,

여기할 때 방사를 방출하도록 선택된 밴드 갭을 갖는 용해되는 반도체성 공액화된 폴리머의 적어도 한 층을 상기 제 1 전하 캐리어 주입층상에 증착하는 단계와,

용해되는 폴리머 층상에 또는 용해되는 폴리머 층들 중 마지막 하나에, 용해되지 않고 제거되지 않는 반도체성 공액화된 폴리머로 구성된 장벽층을 증착하는 단계와, 그리고

상기 장벽층 상에 네가티브 전하 캐리어를 주입하기 위한 제 2 전하 캐리어 주입층을 증착하는 단계로 이루어진 전계발광 소자 제조 방법이 제공된다.

본 발명은 또한 상기 정의된 방법중 하나에 의해 제조된 소자를 제시한다.

본 발명자들은 용해되는 폴리머를 손상시키지 않고 달성될 수 있다는 것을 알아냈다. 200°C의 열 변환에 대한 바람직한 온도에서, 용해되는 폴리머는 용융되거나 연화되는 것이 통상 예상된다.

용해되는 폴리머는 제 1 용매에서 용해되지만 제 2 용매에서는 용해되지 않도록 선택되지만, 폴리머에 대한 전구물질은 제 2 용매에서 용해되지만 제 1 용매에서는 용해되지 않도록 선택된다.

이것은 본 발명의 방법이 다층 소자를 구성하는 데에 이용될 수 있게 한다.

일 실시예에서는, 제 2 층이 건조된 후에, 제 3층의 전구물질을 증착하는 단계가 더 있다. 열 처리 단계는 다음에 그 공액화된 폴리머에 대해서 제 2 및 제 3 층의 전구물질을 변환시키도록 실행된다.

바람직하게는, 폴리머 및 전구물질(들)의 증착 단계는 스프인 코팅에 의해 수행된다.

본 발명과 관련된 형태의 다층 견계발광 소자는 고온에서 강도, 기계적 고정성, 안정도 및 폴리머에 대한 전구물질의 변환시 방출된 이온의 확산 및 이동에 대한 저항성을 갖는다. 동시에, 견계발광에 대한 바람직한 색 또는 고 효율과 같은 용해되는 폴리머의 바람직한 특성이 개발될 수 있다.

본 발명된 실시 예에서, 용해되는 폴리머는 폴리(2, 5-디알콕시페닐렌비닐렌)이다. 실시예는 MEHPPV, 폴리(2-메톡시-5-(2-메틸페닐옥시)-1, 4-페닐렌비닐렌), 폴리(2-메톡시-5-페닐옥시-1, 4-페닐렌비닐렌) 및 폴리(2-메톡시-5-도데실옥시-1, 4-페닐렌비닐렌), 또는 더디게 용해되는 직쇄 또는 가지 달린 적어도 하나의 알콕시기를 갖는 다른 폴리(2, 5-디알콕시페닐렌비닐렌)이다. 다른 적절한 용해되는 공액화된 폴리머는 폴리(알릴티에닐렌)로부터 선택될 수 있다. 일 실시예는 폴리(3-도데실티에닐렌)이다.

본 발명에서는, 용해되는 폴리머는 네가티브 전하 캐리어를 주입하는 제 2 전하 캐리어 주입층에 대해서 그 한 측상에서 보호된다. 바람직하게는, 용해되는 폴리머는 각각의 전구물질로부터 변환되는 용해되지 않는 폴리머 층에 의해 양측상에서 보호된다.

따라서, 본 발명은 상이한 용매에서 폴리머 및/또는 전구물질의 상이한 용해력이 하층상으로 폴리머의 한 층을 증착할 수 있게 하는 견계발광 소자의 제조를 나타낸다. 따라서, PPV 전구물질 폴리머 층은 일 실시예에서 한 층의 MEHPPV 상부에 스프인 코팅된다. 전구물질 폴리머는 MEHPPV에 대한 용매가 아니고 그 자체는 클로로포름 용액으로부터 증착되는 메탄올의 용매이다. 메탄올에 대한으로서, 폴리 사용될 수 있다. 클로로포름에 대한 대안으로서, 디클로로메탄과 같은 할로겐화한 히드로카본 또는 테트라히드로푸란과 같은 에테르가 사용될 수 있다. 또한 선택적으로, 케톤, 바람직하게는, 시클로헥산이 사용될 수 있다.

본 발명의 이점을 듣고 실질적으로 어떻게 실행하는 지를 도시하기 위해서, 첨부된 도면을 실시예로 하여 참조할 것이다.

세 가지 상이한 반도체성 폴리(아릴렌비닐렌)가 본 발명을 설명하도록 사용된다.

(a) (제 1a 도) 폴리(p-페닐렌비닐렌), PPV는 메탄올에서 용해되는 테트라히드로티오펜(THT)-이탈 전구물질 폴리머로부터 처리 되고, PPV는 약 2.5eV의  $\pi - \pi^*$  밴드갭을 갖는다.

(b) (제 1b 도) 코폴리머는 PPV 및 폴리(2, 5-디메톡시-p-페닐렌비닐렌), POMEOPV 에 대해서 정적 전구물질 코폴리머로 준비되고, 이것은 메탄올에 용해된다. 노모어 주입 비율은 9 : 1이다. 이러한 코폴리머의 합성은 'LEDs based on Conjugated Polymers : Control of Colour and Efficiency' 라는 명칭으로 1991년 보스턴 MRS에서 P. Burn 등에 의해 발표되고 Mat. Res. Soc. Symp. 1992 247, 647-654에서 공개된 논문에서 실시예로 기술된다. 여기서 사용된 실험적 조건하에서, 디알콕시-치환 페닐렌에 인장한 비닐릭 카본에서 비-제거된 메톡시 기의 존재때문에 열적 변환 후에 얻어지는 폴리머의 밴드갭은 PPV에 대해서 창색-이동된다. 결과적으로 나타나는 코폴리머는 약 2.6eV의  $\pi - \pi^*$  밴드갭을 갖는다.

(c) (제 1c 도) 사용된 제 3 폴리머는 폴리(2-메톡시-5-(2-메틸페닐옥시)-1, 4-페닐렌비닐렌), MEHPPV이다. 긴 알릴 측쇄기때문에, 이러한 PPV의 유도체는 클로로포름에서 용해되고 처리된다. 이는 약 2.2eV의  $\pi - \pi^*$  밴드갭을 갖는다.

PPV에 대한 THT-이탈기 전구물질 및 코폴리머 양쪽 모두는 용매의 용액을 이용한 스프인 코팅에 의해 증착될 수 있는데, 이는 건조될 때, 다른 층이 증착될 수 있는 안정한 층을 형성한다. 이것은 한 층이 건조된 자마자 부가적인 폴리머 층의 연속적인 증착이 초기 층을 제거시키지 않도록 하기 때문에 다층 구조를 가능하게 한다. 두 개의 THT-이탈기 전구물질 폴리머는 클로로포름에서는 용해되지 않지만 메탄올에서는 용해된다. MEHPPV는 클로로포름에서는 용해되지만 메탄올에서는 용해되지 않는다. 용매에 있어서 이러한 다층 층은 전구물질의 층이 MEHPPV의 제거없이 MEHPPV 층상에 스프인 코팅되어지도록 그리고 그 반대로 되도록 한다. 따라서, 세 가지의 상이한 폴리머로 구성된 다층 구조가 제조된다.

공액화된 폴리머들의 다층 소자는 다음과 같이 구성된다. 인듐-주석산화물(ITO)-코팅된 유리 기판은 양쪽 모두 초음파 세정조 내에서, 이세론으로 완전히 세정되고 계속해서 프로판-2-올로 세정된다. 다음 구조는 견출한 바와 같이, 하나의 다른 하나의 상부에 있는, 폴리머 또는 전구물질의 스프인 코팅 층으로 형성된다. 모든 층은 질소-충전 글로브박스(O<sub>2</sub> 및 H<sub>2</sub>O 함량 10ppm)내에서 스프인 코팅되고, 여기서, 모든 연속적인 처리 단계가 또한 실행된다. 폴리머 층의 물리 두께는 스프인 속도 및 용액 밀도의 양쪽의 제어에 의해 다음과 같이 설정된다 : 코폴리머는 20nm이고, MEHPPV는 50nm이고, PPV는 50nm이상이다. 개별적인 폴리머 층 및 전체 폴리머 층의 두께는 Dektak 11A 표면 프로파일러에 의해 측정된다. 샘플은 전구물질 폴리머를 변환시키도록 12시간동안 진공(10<sup>-6</sup> 토르), 200°C에서 열적으로 변환되어진다. 할습 정측은 샘플상에 진공 증착되고, 샘플은 밀봉 밀폐된다. 샘플 영역은 1mm<sup>2</sup>이다. 네 개의 다층 소자 구조가 여기서 연구되며; 그 상세한 구조는 표 1에서 요약되고 제 3a 도 내지 제 3d 도에 예시된다.

제 3a 도에 예시된 소자 I를 형성하기 위하여, 먼저 인듐-주석 산화물 코팅된 유리 기판(1)이 (b)20nm (층 2)의 두께로 코폴리머에 대한 전구물질로 스프인 코팅된다. 층을 건조시킨 다음, (a)230nm(층 22)의 두께로 PPV에 대한 전구물질을 스프인 코팅에 의해 증착시키고 건조시킨다. 최종적으로, (c) 50nm의 두께로 MEHPPV (층 23)를 스프인 코팅에 의해 증착시킨다. 층들(21 및 22)은 메탄올의 용액에서 증착되고, 층(23)은 클로로포름의 용액에서 증착된다. 샘플을 다음에 층(21)에서 코폴리머에 대한 그리고 층(22)에서 PPV에 대한 전구물질의 열적 변환을 달성시키도록 열처리시킨다. 최종적으로, 할습 정측(2)을 층(23) 상에 진공 증착시킨다.

제 3b 도에 예시된 바와 같이 소자 II는 다음과 같이 형성된다. 인듐-주석 산화물 코팅된 유리 기판(1)

상에, 50nm의 두께로, MEHPPV의 제 1 층(31)을 스펀 코팅시키고 건조시킨 다음, 50nm의 두께로 PPV(32)에 대한 전구물질층을 스펀 코팅시키고, 건조시킨다. 이후, 코폴리머(33)에 대한 전구물질이 20nm의 두께로 스펀 코팅에 의해 증착된다. 제 1 층(31)은 클로로포름의 용액에서 증착되고, 제 2 및 제 3 층(32, 33)은 메탄올의 용액에서 증착된다. 소자는 층(32, 33)에서 전구물질층 각각의 폴리머 PPV 및 코폴리머로 열적 변환시키도록 열처리되고, 합층 접촉(2)은 다음에 층(33)상으로 전공 증착된다.

제 3c 도에 예시된 소자 III는 다음과 같이 형성된다. 인듐-주석 산화를 코팅된 유리 기판(1) 상에 20nm의 두께로 코폴리머에 대한 전구물질의 제 1 층(41)을 스펀 코팅한다. 전구물질층 건조시킨다. MEHPPV의 제 2 층(42)을 50nm의 두께로 스펀 코팅에 의해 증착시키고, 건조시킨 다음 PPV에 대한 전구물질의 제 3 층(43)을 150nm의 두께로 스펀 코팅에 의해 증착시킨다. 이러한 층을 건조시킨 후에, 코폴리머에 대한 전구물질의 제 4 층을 20nm의 두께로 스펀 코팅에 의해 증착시킨다. 그런 다음, 소자는 각각의 증착된 폴리머에 대해 전구물질층 열적으로 변환시키도록 열 처리시키고 합층 접촉(2)을 층(44)상에 전공 증착시킨다.

제 3d 도에 예시된 소자 IV는 다음과 같이 형성된다. 인듐-주석 산화를 코팅된 유리 기판(1) 상에, 20nm의 두께로 코폴리머에 대한 전구물질(51)을 스펀 코팅시킨다. 그런 다음, 이를 건조시킨다. PPV(52)에 대한 전구물질층을 30nm의 두께로 스펀 코팅에 의해 증착시키고 건조시킨 다음, 코폴리머(53)에 대한 전구물질층을 20nm의 두께로 스펀 코팅에 의해 증착시킨다. 이후, 샘플을 열처리하고, 합층 접촉(2)을 제 3 층(53) 상에 전공 증착한다.

이러한 구조에 있어서, 합층 접촉(2)은 네가티브 전하 캐리어 주입을 위한 캐소드로서 제공되고, 인듐-주석 산화물은 피지티브 전하 캐리어 주입을 위한 애노드로서 제공된다. 도면부호 4는 네가티브 접촉을 나타내고 도면부호 6은 피지티브 접촉을 나타낸다.

소자 II, III 및 IV에서, 합층 접촉(2)에 인장한 층은 열 처리 후에, 공물 층에서 용해되지 않는 코폴리머의 층이다. 이러한 층은 방출 영역으로의 전하 캐리어의 주입을 허용하면서, 화학적 파괴 작용으로부터 캐소드를 차폐하도록 장벽층으로서 작용한다. 이러한 코폴리머 층은 또한 폴리머 층을 통해 반응성 캐소드로부터 해체된 모발 이온의 확산을 방지하도록 제공한다. 이는 또한 고온에서 강도, 기계적 고장성 및 안정성을 갖는 소자를 제공한다. 또한, 발광에 대한 고 효율 또는 요구되는 색과 같은 MEHPPV의 바람직한 특성이 개발되어지도록 증대가능한 폴리머(MEHPPV)를 보호한다. 제 1b 도에서 예시된 것 대신에 장벽 층으로서 사용될 수 있는 다른 폴리머 또는 다른 공액화된 폴리머는 PPV에 대한 메톡시-치환된 전구물질 폴리머, 디메톡시-PPV, 디메틸-PPV, 폴리비닐렌 및 유도체, 폴리비닐카르바플, 디메틸-PPV 및 다른 더 높은 밴드갭 폴리머의 혼합물이다.

전술한 바와 같이, 인듐-주석 산화를 코팅된 유리 기판은 소자에 대한 애노드로서 제공되는 반면, 합층 접촉(2)은 캐소드로 제공된다. 이것은 전계가 층을 가로질러 공급되도록 하는 수단을 구성한다.

소자는 Keithley 230 전압 소오스로서, ITO에 피지티브 바이어스를 공급함으로써 구동되고, 전류는 Keithley 195A 멀티미터로서 모니터링된다. 전계발광(EL)은 ITO 기판을 통해 관찰된다. 전적 광 출력은 1W 저항을 통한 전압으로서 광전류를 측정하는, 광안테나 모드에서, 대역 교정된 실리콘 광다이오드로서 모니터링된다. 분광-분해된 EL 측정은 Coderg PH1 이중 단색기(double monochromator) 및 Hamamatsu R943-02 광전자증배관을 사용하여 제조된다. 여기서, 주입된 전하당 발생된 광자로서 정의되는 내부 양자 효율은 약 5cd/m<sup>2</sup>의 소자 휘도에서 측정된다. 내부 양자 효율을 측정하는 데 있어서, 브라운(Brown) 등에 의해 저술된 합성금속(Synthetic Metal)의 1992년 논제로서 논의된 바와 같이, 유리 기판에 의한 굴절의 효과로 계산된다. UV/vis 흡수 스펙트럼은 실리콘 기반상에 스펀-코팅된 폴리머의 샘플상에 Perkin Elmer  $\lambda$  9 분광 광도계로 기록된다.

네 개의 소자 구성은 적색에서 황색/녹색까지 방출의 색을 도시한다. 이러한 소자에 대한 전기 및 전자-광학 특성은 표 1 및 제 2a 도, 제 2b 도 및 제 4 도에 도시된다. 표 1에서, 층은 인듐 주석 산화를 1로부터 시작하는 수치적 순서로 표시된다. 제 2a 도 및 제 2b 도에서는, 결합된 폴리머 층들의 상이한 두께가 상이한 구동 전압을 제공하지만 이러한 스케일은 전류 밀도 대 전계에 대한 일반 곡선을 제공한다. 제 2b 도는 네 개의 소자의 전계 전압 특성에 대한 전류 밀도를 도시한다. 제 4 도는 다양한 소자로부터의 방출 스펙트럼을 도시한다(스펙트럼은 오프셋되고 피크 방출 파장에서 동일한 피크 높이를 제공하도록 정규화된다). 또한 표시되는 것은 PPV 및 코폴리머의 단층 소자로부터의 방출 스펙트럼이다. 3 폴리머의 흡수 스펙트럼이 또한 도시되는데, (곡선g, h, i) (1의 피크  $x - x$  흡수계수를 제공하도록 정규화된), 이는 상이한 광학 밴드갭을 도시한다.

제 2a 도 및 제 2b 도는 순방향 바이어스하에서 전류 밀도가 전계(개방적인 층 두께의 한에 의해 나누어지는 제공된 전압)에 의해 근본적으로 결정된다는 것을 명백히 도시한다. PPV 및 부틸 PBO/PMAA 층으로 형성된 소자에 대해 얻어지는 결과에 대조적으로(P. L. Burn 등에 의해 상기에서 언급된 참조자료에서 논의된), 여기서 연구된 소자는 폴리머 층사이의 인터페이스에서의 공간 전하의 대량 축적을 도시하지 않는다. 또한, 금속 전극 층과 접촉하는 폴리머에 대한 밴드갭에서의 미소한 차이는 전하 주입에 대한 일계 전자에 대해 현저한 영향을 끼치지 않는다.

다양한 구조가 다른 방출 컬러 범위를 제공하고, 이미 분석에 의해, 어떤 폴리머 층이 여기자의 방사상 붕괴에 대한 장소로 동작하는 지가 식별될 수 있다.

구조 I는 MEHPPV의 경우에 있어서 단일 폴리머 층의 방출 스펙트럼 특성을 도시한 구조이다. PPV 및 코폴리머의 방출 스펙트럼 양쪽이 약 2.35eV에서 강한 방출 위도를 갖는 데 반하여, 약 2.35 eV 에너지에서 방출이 없기 때문에, PPV 또는 코폴리머 층에서 여기자 붕괴로부터 방출 스펙트럼에 대한 기여가 없다. 따라서, 바람직하게는, 전자 주입은 소자에 있어서 제한 처리이며, 이에 따라 전자-홀은 전자-주입 합층 접촉 2에 인장한 재결합 영역에서 만나게 된다. 더 큰 밴드갭을 갖는 다른 폴리머 층으로 이동하는 것은 MEHPPV 층에서 형성된 여기자에 대해서 바람직하지 않다. 동일한 논의에 의해, PPV 층으로부터 방출 스펙트럼에 대한 어떤 기여도 없는 것은 전자-홀 포획이 이 층에서 발생되지 않음을 MEHPPV, 이에 따라 전자가 전계의 영향하에서 MEHPPV 층을 통해 PPV 층으로 이동하지 않는다. 코폴리머 및 PPV 층은 홀 도달

층으로서 동작한다. 방출 스펙트럼은 또한 놀랍게도 열 변환 처리가 MEHPPV를 손상시키거나 또는 변경시키지 않음을 설명한다.

구조 II는 구조 I와 폴리머 층의 동일한 조합을 갖지만, 다른 방법으로 구성된다. 소자의 방출 스펙트럼은 1.55eV 이하에서 2.5eV 이상까지 방출 스펙트럼으로 넓어진다. 1.75eV에서, PPV 및 코폴리머 양쪽은 무시할 만한 방출을 갖지만, 샘플 II의 방출은 여전히 피크 방출의 15% 이상인데, 이는 MEHPPV 층에 배치된 여기자의 방사상 붕괴때문이다. 유사하게, 2.35eV에서, MEHPPV는 제로 방출을 가지지만, 샘플 II의 방출은 샘플에 대해서 여전히 피크 방출의 30% 이상이고, 이 에너지에서의 방출은 코폴리머 또는 PPV 층중 어느 하나에 배치된 여기자의 붕괴 때문에 발생한다. 따라서, 이 소자는 하나 이상의 하나의 폴리머 층으로부터 방출하는 증폭화된 폴리머 소자의 증폭한 실시예이다. 다양한 폴리머 층에서의 여기자의 발생 특성은 이후 논의될 것이다.

구조 III는 구조 II와 매우 유사한 방출 스펙트럼을 갖는다. 따라서, 전술한 것과 동일한 이유로, 이 소자의 방출은 MEHPPV 층 및 PPV 또는 코폴리머 층중 적어도 어느 하나에 위치한 여기자의 붕괴로부터 비롯된다. 부가적인 코폴리머 층은 방출 스펙트럼 상에 무시할 정도의 영향만을 끼치며, ITD에 일정한 부가적인 코폴리머 층에는 어떠한 여기자도 위치되지 않는다는 것을 추론할 수 있다. 이 소자는 또한, MEHPPV가 다른 층들에 의해 양쪽 전극들로부터 분리되는 바와 같이, 여기자 붕괴가 폴리머 다층 소자의 벌크내에서 발생하는 일실시예이다.

구조 IV는 PPV 층 및 코폴리머 층 양쪽으로부터 영향을 받는 방출 스펙트럼을 갖는다. 방출 스펙트럼은 비록 코폴리머보다 더 광범하지만, PPV에 대한 것보다는 덜 광범한 2.07, 2.26 및 2.39eV에서 또는 구조를 보여준다.

이러한 소자들은, 여기자를 형성하도록 전자-홀 포획을 갖는 네가티브 및 파지티브 전극에서의 전자 및 홀 주입에 의해 동작하는데, 이는 이후에 방사적으로 붕괴될 수 있다. 다수 폴리머층의 도약을 수반하는 전류 밀도-전계 특성에서의 큰변화는 없으며, 이에 따라 대개는 이러한 층사이의 인터페이스에서 공간 전하 축적으로 나타나는 미소 전하 제한이 있거나 또는 전하 제한이 없다. 따라서, 전하 주입에 대한 조건 및 내부 전계의 수치가 거의 없고, 전하 이동은 유사한 밴드갭을 갖는 다수층의 폴리머의 존재에 의해 많은 영향을 받지 않는다.

구조 II-IV에서, 다수 폴리머 층에서의 방출은 전체 두께에서 50nm 이상의 방출 영역으로 관찰될 수 있다. 이러한 넓은 방출 영역을 발생시키는 모델 종류를 식별하는 것이 중요한 것이다. 두 후보 모델 중 하나는 (i) 전하 캐리어 및 (ii) 중성 여기자이다. 이러한 충전되고 중성인 종류들의 동작에 따라서, 넓은 전자-홀 포획 영역이 증대하지만 여기자 확산은 넓은 방출 영역을 발생시키도록 작용하는 제한으로부터의 정렬 동작을 볼 것을 기대할 수 있다.

따라서, 전계발광 소자내에서 광역화된 폴리머의 층의 정확한 두께 및 배열은 폴리머 밴드 갭의 지식, 폴리머내에서 전자-홀 이동도 및 여기서 논의된 모델에 대해 참조되는 여기자 확산 수명에 대한 값으로부터 알아낼 수 있다. 먼저, 이러한 경우들은 두 메커니즘들에 의해 발생된 폭들을 평가하는 두 개의 단순한 모델들에 의해 약화된다.

#### (i) 전자-홀 포획 영역의 폭

전자-홀 포획은 홀의 인력에 의해 조정되고 구의 반지름  $r_{\text{capture}}$  내에서 발생되고, 여기서, 이 인력을 열 에너지로 초과한다고 가정하자.

$$kT = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0\epsilon_r r_{\text{capture}}}$$

$$\therefore r_{\text{capture}} = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0\epsilon_r kT}$$

비유전율  $\epsilon_r$ 에 대한 값을 약 4로 취하면, 실온에서  $r_{\text{capture}} = 14\text{nm}$ 이다. 인터페이스에서의 캐리어 도말에 대한 장벽의 부재로 인하여, 파지티브 및 네가티브 전하 캐리어의 공간 전하 밀도가 낮고, 전자-홀 포획 영역의 폭은 실시예 II 내지 IV에 사용되는 폴리머 층 두께의 범위에 있도록 모델링될 수 있다는 것을, 장치를 통한 전하 드리프트에 대한 단순 모델로부터 논의될 수 있다. 전계 F, 전류 밀도 J 및 캐리어 이동도  $\mu$ 에서, 캐리어 밀도  $p$ 는 다음과 같이 주어진다.

$$p = J/eV = J/eF\mu$$

$J=1\text{ mA/cm}^2$ , 및  $F=10^4\text{ V/m}$ 인 통상의 소자 동작 값을 취하고, 이동도는 다수에 대한 유사한 광역화된 폴리머에서 관찰되는 바와 같은  $\mu = 10^4\text{ cm}^2/\text{V sec}$ 이고, p-타입 캐리어는 캐리어 밀도,  $p = 6.2 \times 10^{20}\text{ cm}^{-3}$ 를 제공한다. 이것은 약 120nm의 캐리어-캐리어 분리를 제공한다.

전자가  $\mu$ 의 이동도를 갖는다면, 시간 t에서 전자가 받는 총충돌 횟수는  $tF$

$\mu \approx \mu_0/p_0$ 이고, 여기서  $\mu_0$ 는 충돌 절단면이다. 매 충돌이 포획으로 나타나는 것으로 가정하면, 전자-홀 포획 영역 폭,  $\mu_0$ 는 다음과 같이 주어진다.

$$W_{\text{eff}} = \frac{\mu_n}{(\mu_n + \mu_p)\rho\sigma} = \frac{\mu_n \mu_p e F}{(\mu_n + \mu_p)\sigma} = \frac{\mu_n}{(\mu_n + \mu_p)\rho r_{\text{space}}^2}$$

여기서 사용된 값을 사용하고, 상기에서 측정된 홀-이동도에 기초하고, 동일일 홀 이동도를 가정하면,  $\mu_n = 400 \text{ cm}^2/\text{Vs}$  이다. 이러한 쪽은 여기서 우리가 구한 것보다 매우 크고, 캐소드에 인접한 상당한 더 작은 두께에 대한 제한이 훨씬 더 낮은 이동도를 야기시키는 것으로 고려된다.

(11) 여기서 확산 길이

완전히로부터 다양한 범위 특성을 갖는 단순한 여기자 확산 방정식을 가정한다. 0.25ns 이상의 여기자 수명,  $\tau$ , 가 PPV에서 측정될 수 있다. 분자 반도체에서 확산 계수 D의 크기의 일반값은  $1 \times 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s}$  이고, 이러한 공액화된 폴리머에 있어서의 계수는 이를 넘지않는다. 이러한 값들은 이후 여기자의 확산 길이,  $L$ ,  $\sim 5 \text{ nm}$

로 측정된다.

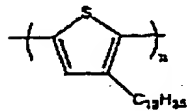
비록, 다른 방출이 구조 II-IV에만 관찰되더라도, 구조 I의 분석을 최우선으로 간주하는 것이 구조적이다. 구조 I의 방출 스펙트럼이 MEHPPV의 단일 폴리머 용 특성이기 때문에, 재결합 영역은 바람직하게는 MEHPPV 용의 50nm 두께내로 제한된다. 상기 분석으로부터, 전자 이동도가  $10^{-6} \text{ cm}^2/\text{Vs}$  보다 작으면, 이러한 영역 두께는 홀을 반발력에 의해 전자-홀 포획과 일치하게 된다. 이것은 유기 반도체내에서 소수 캐리어 이동도가 다수 캐리어에 비해 종종 현저히 작기 때문에 일어날 수도 있는 경우이다. 다른 설명은 MEHPPV 용으로부터 PPV 용으로 전자 이동에 대한 장벽이 있으며, 이에 따라 MEHPPV 용에 대한 재결합 영역을 제한하게 된다는 것이다.

이미 나타낸 바와 같이, 구조 II-IV에서, 스펙트럼 쉬프트는 할송 접촉에 단독으로 인정하지 않는 용에서 방출이 발생하는 것을 나타낸다. 방출 용의 폭이 전자-홀 포획 영역의 폭에 의해 결정되는 시나리오에 있어서는, 전자가 PPV로부터 MEHPPV로 통과하기 때문에 모든 이러한 구조에 있어서 전자 이동에 대한 장벽은 없다. 다음에, 전자-홀 포획 영역은 다수의 폴리머 용을 통해 확장되며, 구조 III에서는 200nm보다 크다. 이후, 여기자가 다수의 상이한 폴리머 용에서 형성된 다음 다수의 폴리머 용에서 방사상으로 통과되어 관찰된 방출 스펙트럼을 제공한다. 따라서, 구조 I 에 있어서, 재결합 영역은 단지 하나의 용으로부터 방출을 관찰하는 전자-주입 접촉의 50nm 내에 있다. 재결합 영역은 바람직하게는, MEHPPV 용 밖으로 전자 이동에 대한 장벽때문에, 이 구조로 제한된다.

비록, 본 발명자들이 이러한 더 소자에 있어서 특정 방출 영역의 폭이 전자-홀 포획에 대한 통계에 의해 부분적으로 결정된다고 간주하였더라도, 다른 설명이 가능하다. 이러한 것 중 하나는 재결합이 할송 접촉에 인접한 50nm 영역내에서 발생할 수 있는(구조 I로서) 것 및 재결합 영역에서부터 상이한 방출 영역까지 연속적인 여기자 이동이 발생하는 것이다. 이러한 이동은 몇몇 메카니즘에 의해 발생할 수 있다. 먼저, 더 긴 파장에서 흡수 및 재-방출이 있을 수 있지만, 이것은 여기서 연구되는 소자에 대해서 중요하지 않다. 그 이유중 하나는 전계발광 수득률이 100%가 아니라고 가정하면, 수반되는 소자 효율이 떨어지는 것으로 예상되기 때문이다. 실험적으로, 표 I에 요약된 바와 같이, 하나의 소자에서 다른 소자로 효율에 있어서의 미소한 변화가 존재한다.

두번째로, 한 용에서 다른 용으로 여기자 확산이 있다. PPV에서 단일 여기자에 대한 방사성 수명은 1nsec 정도이다. 비-방사 붕괴 메카니즘에 필적하는 것을 나타내는 측정된 광발광 수명이 적지만, 수명은 250psec 이거나 또는 삼중에서는 더 길고, 이것은 붕괴 이전에 폴리머를 통한 여기자의 확산을 허용한다. PPV의 필름내에서 광여기에 의해 발생된 여기자의 이동에 대한 증거는 흡수 및 광발광 스펙트럼의 비교에 의해 제공된다. 흡수 스펙트럼에서 기대되는 포는 구조가 나타내지 않도록 내부-고리 공액화 길이에 있어서 주요 스프레드를 보여주며, 이에 따라 밴드갭을 보여주는 폴리머 샘플에 있어서도; 광발 스펙트럼은 방출 이전에 여기자가 형성됨을 나타내면서, 최고 길이의 간섭되지 않는 공액화된 길이 및 이에 따른 더 낮은 밴드 갭을 갖는 사슬 세그먼트로 이동하는 명확한 전동-전자 스펙트럼을 보여준다. 여기자 확산은 분자 반도체에서, 그리고 이러한 공액화된 폴리머 필름이 작전 호핑 또는 포스터(Foster) 전달에 의해 발생하는 조건 하에서 매우 잘 연구되어 왔다. 반도체에서 도펀트로서 선택적으로 안내되는 더 긴 방출 파장을 갖는 발색단에 대한 에너지 전달은 잘 연구되어온 현상이다.

본 발명의 또다른 실시예는 아래에서 논의된다. 상이하게 용해되는 공액화된 폴리머가 MEH-PPV 대신에 사용된다. 사용되는 폴리머는 폴리(3-도데실티아렌), P3OT이고, 화학 구조는 다음과 같다.



이 폴리머는 도데실 측쇄에 의해 용해되고, 예를 들어, 클로로포름과 같은 용액으로부터 처리된다. 이것은 훌륭한 광발광을 보여주고 전계발광 소자에서 작동되어왔다.

소자는 170 점촉(1) 상에 P3OT(두께 500nm)의 층을 갖는 실시예 II에 대해서 유사한 방식으로 제조되고, PPV 전구물질의 층이 정상부에 스프인-코팅되며, 실질적으로 실시예 II에서 두 개의 전구물질-루트 층의 위치에서 PPV(200°C, 12시간)로



변환되도록 가중된다. 최종 단계로 합승이 공략된다.

이 소자는 쉽게 볼 수 있는 방출을 제공하도록 80V 또는 그 이상을 요구하는 전하 주입에 대한 고 문턱 전압을 보여준다. 이러한 높은 구동 전압은 P30T 층의 현격한 두께때문이다. 이 소자에 대한 양자 효율은 약 0.08%이다.

광 출력은 육안으로는 짙은 적색, PPV의 적색에 대해 고려할 만한 P30T의 발광 특성으로 관찰된다. P30T 층 및 110/유리 기판을 통해 보여지는 PPV 층으로부터의 방출은 P30T에 의한 PPV 방출의 흡수에 의해 강하게 감소되어지게 된다(PPV 방출은 더 낮은 밴드갭을 가지기 때문에 P30T의 흡수 밴드로 흡수된다).

이 소자는 다양한 관점에서 논의된다.

(i) 방출은 캐소드에 바로 인접하지 않는 층에서 발생된다. 방출은 PPV 층(예를 들어, 실시예 II)으로부터 또한 관찰된다. 따라서, 이것은 다층 발광 소자의 다른 실시예이지만, 홀리머 층 두께가 한 층에 의해 발생된 광이 다른 층에 의해 흡수되는 문제점을 해결하도록 선택적으로 수정될 수 있다.

(ii) 또한, 이것은 홀리머의 상이한 가용성의 장점을 취하면서, 전구물질 홀리머 층이 용해되는 홀리머 층 상에 연속적으로 증착되어지도록 하고, 그 구조가 공액화된 형태로 변환시키도록 요구되는 열 처리를 견디도록 한 소자이다.

요약해서, 본 발명자들은 하나 이상의 층으로부터의 방출을 갖는 다층 전계발광 소자가 제조될 수 있음을 발견했다. 이러한 다층 구조는 응용 범위에서, 소자 특성을 제어하도록 사용될 수 있다. 예를 들어, 적어도 두 개의 홀리머 층은 동시에 발광하도록 배열될 수 있다. 이것은 단층(구조 II, III 및 IV)로 달성될 수 있는 것보다 더 넓은 스펙트럼의 발광을 허용하고, 백색-광원을 제조할 수 있도록 한다.

특별히 중요한 발견은 몇몇 홀리머 층이 동시에 발광하도록 방출이 발생하는 소자의 영역을 충분히 넓게 배열할 수 있다는 것이다. 이러한 것에 대한 바람직한 이유는, 먼저, 두 개의 홀리머 층 사이의 인터페이스에서 전하 트래핑의 부재로 인하여, 여기자가 이 두개의 영역에서 형성되도록 전자-홀 포획 처리는 적어도 50나노미터의 홀리머의 두께를 요구하기 때문이다. 두번째로, 한번 형성된 여기자는 통과되기전에 확산될 것이고, 이러한 확산 처리는 방출 영역의 폭을 더욱 확장시킬 수 있기 때문이다. 발명자는 소자가 다음의 환경들을 고려하도록 제조되는 최적 성능에 대해 결정해왔다. 실시예로부터 명백한 비로써, 방출은 일반적으로 캐소드에 인접한 홀리머의 영역으로부터 볼 수 있다는 것이다. 이것은 전자 주입이 홀 주입보다 더 어렵고, 및/또는 그 전자는 홀보다 더 낮은 이동도를 가짐을 나타낸다. 따라서, 하나 이상의 층으로부터의 방출은 적절한 홀이 캐소드에 인접하게 증착되는 소자에서 달성되기 쉽다. 다른 결정적인 특성은 홀리머 층들의 밴드갭이다. 홀리머층들의 비적절한 정렬(ordering)은, 캐소드에 인접한 낮은 밴드갭 홀리머(MBPPV)가 있는 실시예 I에서 도시된 바와 같이, 단지 한 층내에서의 여기자의 완전한 트래핑을 야기시킬 수 있다. 따라서, 바람직하게는, 밴드갭은 전하 캐리어 전달 및 포획을 조절하도록 정렬된다.

| 샘플 번호                 | I                 | II                | III               | IV                |
|-----------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|
| 층 1 두께(nm)            | 코폴리머 80           | MEHPPV 50         | 코폴리머 20           | 코폴리머 20           |
| 층 2 두께(nm)            | PPV 230           | PPV 50            | MEHPPV 50         | PPV 30            |
| 층 3 두께(nm)            | MEHPPV 50         | 코폴리머 80           | PPV 150           | 코폴리머 20           |
| 층 4 두께(nm)            |                   |                   | 코폴리머 20           |                   |
| 발광색                   | 적색                | 오렌지               | 오렌지               | 황색                |
| 양자효율, $\eta(\%)$      | 0.30              | 0.22              | 0.24              | 0.18              |
| 발광에 요구되는 전계(V/cm)     |                   |                   |                   |                   |
| 1 mA cm <sup>-2</sup> | $0.8 \times 10^5$ | $7.1 \times 10^4$ | $7.4 \times 10^4$ | $7.1 \times 10^4$ |
| 2 mA cm <sup>-2</sup> | $8.6 \times 10^4$ | $7.7 \times 10^4$ | $7.9 \times 10^4$ | $7.7 \times 10^4$ |

표 1. 네개의 다층 전계발광 소자의 특성. 홀리머층1은 110 점층 상부에 직접 스펀-코팅되어짐.

발광 점층은 홀리머층 3(혹은 소자 III의 경우 홀리머층 4)의, 상부에 증착됨.

#### (57) 청구의 범위

##### 청구항 1

파지티브 전하 캐리어를 주입시킬 수 있는 제 1 전하 캐리어 주입층과, 용해되는 공액화된 홀리머이고, 사전결정된 파장에서 여기된 방사가 방출될 때 선택된 밴드갭을 갖는 반도체성 공액화된 홀리머의 제 1 층과;

네가티브 전하 캐리어를 주입시킬 수 있는 제 2 전하 캐리어 주입층과; 상기 층들을 가로질러 전계가 공급될 수 있게 하는 수단과; 그리고

상기 제 2 전하 캐리어 주입층 및 제 1 층 사이에 배치되며, 용해되지 않는 장벽층인 반도체성 공액화된 폴리머의 제 2 층으로 이루어진 것을 특징으로 하는 전계발광 소자.

**청구항 2**

제 1 항에 있어서, 상기 제 1 전하 캐리어 주입층은 인듐-주석 산화물(ITO)인 것을 특징으로 하는 전계발광 소자.

**청구항 3**

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서, 상기 제 2 전하 캐리어 주입층은 램프인 것을 특징으로 하는 전계발광 소자.

**청구항 4**

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서, 상기 제 2 층은 열변환에 의해 전구물질에서 공액화된 폴리머로 변환되는 것을 특징으로 하는 전계발광 소자.

**청구항 5**

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서, 상기 제 2 폴리머 층은 방사를 방출할 수 있고, 상기 제 1 및 제 2 층의 두께는 그 부분들이 적어도 상기 소자의 방출 영역에서 있도록 선택되는 것을 특징으로 하는 전계발광 소자.

**청구항 6**

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서, 상기 제 2 장벽층은 PPV 중에서 선택되고, PPV 및 폴리(2, 5-디메톡시-p-페닐렌-비닐렌), PDMeOPV 에 대한 전구물질 코폴리머로부터 조합된 코폴리머로부터 선택되는 것을 특징으로 하는 전계발광 소자.

**청구항 7**

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서, 상기 제 1 층은 MEHPPV; 폴리(2-메톡시-5-(2-메틸펜틸옥시)-1, 4-페닐렌-비닐렌); 폴리(2-메톡시-5-메톡시-5-페닐옥시-1, 4-페닐렌-비닐렌); 및 폴리(2-메톡시-5-도데실옥시-1, 4-페닐렌-비닐렌) 중에서 선택된 폴리(2, 5-디알콕시페닐렌-비닐렌)인 것을 특징으로 하는 전계발광 소자.

**청구항 8**

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서, 상기 반도체성 공액화된 폴리머의 제 1 층과 상기 제 2 장벽층 사이에, 램프 반도체성 공액화된 폴리머의 제 3 층을 포함하는 것을 특징으로 하는 전계발광 소자.

**청구항 9**

제 8 항에 있어서, 상기 제 3 층은 테트라하드로티오펜(THT)-이탈기 전구물질 폴리머로부터 처리된 PPV 인 것을 특징으로 하는 전계발광 소자.

**청구항 10**

제 8 항에 있어서, 상기 제 1 전하 캐리어 주입층에 인접한 전구물질로부터 변환된 용해되지 않는 공액화된 폴리머의 제 4 층이 존재하는 것을 특징으로 하는 전계발광 소자.

**청구항 11**

포지티브 전하 캐리어를 주입하기 위한 제 1 전하 캐리어 주입층을 제공하는 단계와;

상기 전하 캐리어 주입층 상에 제 1 용매의 용액에서 용해되는 폴리머의 제 1 층을 증착하는 단계와;

제 2 용매의 용액에서 전구물질의 형태로 제 2 층을 증착하는 단계와;

전구물질이 용해되지 않는 폴리머로 변환되도록 소자를 열 처리하는 단계와;

네가티브 전하 캐리어를 주입하기 위한 제 2 전하 캐리어 주입층을 증착하는 단계로 이루어지고,

상기 용해되는 폴리머, 상기 전구물질 및 상기 제 1, 2 용매는 상기 전구물질의 변환이 용해되는 폴리머의 손상없이 실행되도록 선택되는 것을 특징으로 하는 전계발광 소자 제조 방법.

**청구항 12**

포지티브 전하 캐리어를 주입하기 위한 제 1 전하 캐리어 주입층을 제공하는 단계와;

상기 제 1 전하 캐리어 주입층 상에, 여기될 때 방사를 방출하도록 선택된 밴드갭을 갖는 적어도 한 층의 용해되는 반도체성 공액화된 폴리머를 증착하는 단계와;

용해되는 폴리머 층상에 또는 용해되는 폴리머 층들 중 마지막 하나에, 용해되지 않고 제어되지 않는 반도체성 공액화된 폴리머로 구성된 장벽층을 증착하는 단계와; 그리고

상기 장벽층 상에 네가티브 전하 캐리어를 주입하기 위한 제 2 전하 캐리어 주입층을 증착하는 단계로 이루어진 전계발광 소자 제조 방법.

**청구항 13**

제 12 항에 있어서, 상기 제 2 층이 건조된 후에, 전구물질의 제 3 층을 증착하는 단계가 더 있으며, 이

혹 상기 제 2, 3 종의 전구물질들을 그들의 공역화된 폴리머들로 변환하기 위한 열처리 단계가 수행되는 것을 특징으로 하는 전계발광 소자 제조 방법.

**청구항 14**

제 13 항에 있어서, 상기 폴리머 및 각각의 전구물질 중합 단계는 스핀 코팅에 의해 수행되는 것을 특징으로 하는 전계발광 소자 제조 방법.

**청구항 15**

제 11 항에 있어서, 상기 용해되는 폴리머의 제 1 종은 톨로이포름; 디톨로이메탄과 같은 할로겐화된 히드로카본; 테트라히드로푸란과 같은 에테르; 클로로벤젠과 같은 케톤중에서 선택된 제 1 용매의 용액에서의 NEHPPV인 것을 특징으로 하는 전계발광 소자 제조 방법.

**청구항 16**

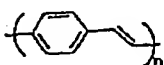
제 10 항에 있어서, 전구물질의 형태인 상기 제 2 종은 메탄올과 물로 구성된 그룹으로부터 선택된 용액에서의 PPV인 것을 특징으로 하는 전계발광 소자 제조 방법.

**청구항 17**

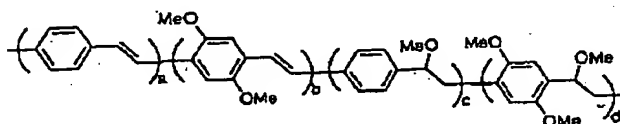
제 11 항 내지 제 15 항중 어느 한 항의 방법에 따라 제조된 전계발광 소자.

**도면**

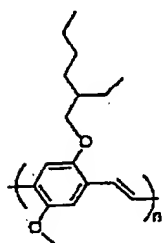
**도면 1a**



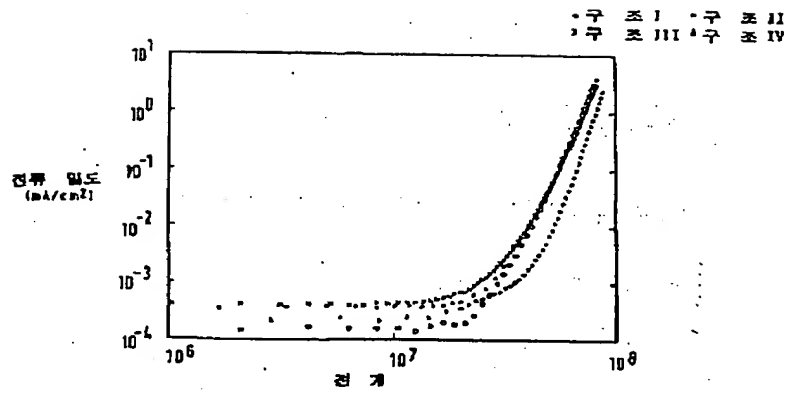
**도면 1b**



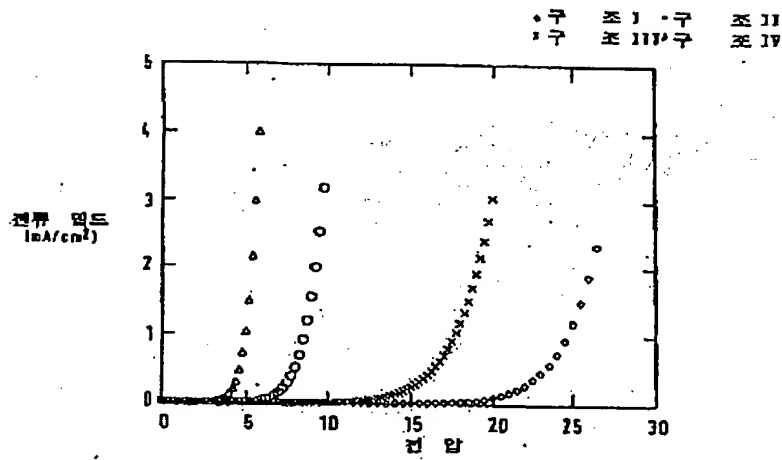
**도면 1c**



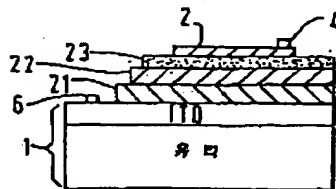
도면2a



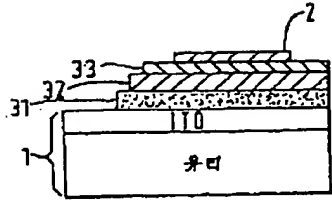
도면2b



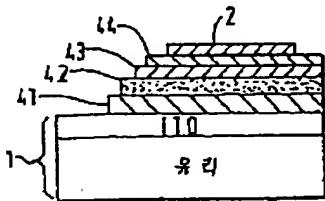
도면3a



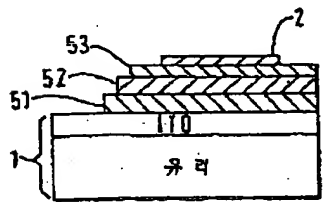
도면36



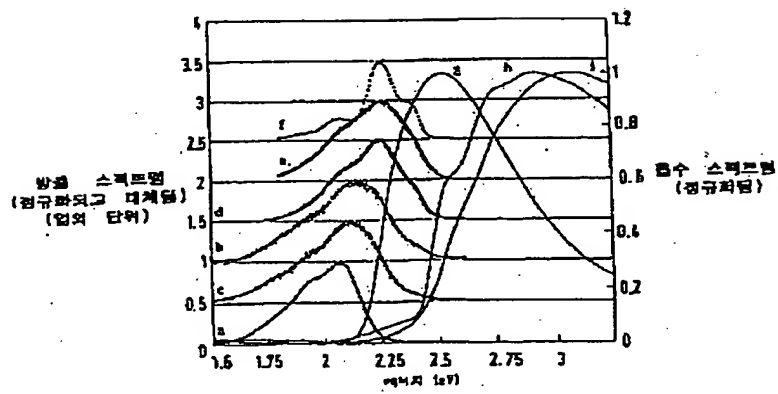
도면38



도면39



도면4



발송번호: 9-5-2005-012936507

발송일자: 2005.03.24

제출기일: 2005.05.24

수신 서울 강남구 대치3동 942 해성빌딩 11층  
문두현

135-725

## 특 허 청 의견제출통지서

출 원 인 명 칭 세이코 엘손 가부시킴가이사 (출원인코드: 519980961456)  
주 소 일본 도쿄도 신주쿠구 니시신주쿠 2초메 4-1  
대 리 인 성 명 문두현 외 1 명  
주 소 서울 강남구 대치3동 942 해성빌딩 11층

출 원 번 호 10-2004-7020813  
발 명 의 명 칭 유기 반도체막의 형성 방법 및 발광소자의 제조 방법

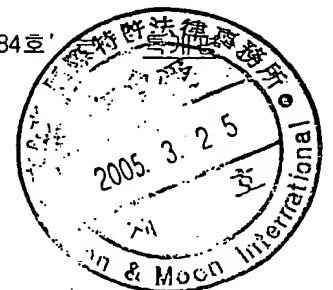
이 출원에 대한 심사결과 아래와 같은 거절이유가 있어 특허법 제63조의 규정에 의하여 이를 통지하오니 의견이 있거나 보정이 필요할 경우에는 상기 제출기일까지 의견서[특허법 시행규칙 별지 제25호의2서식] 또는/및 보정서[특허법시행규칙 별지 제5호서식]를 제출하여 주시기 바랍니다.(상기 제출기일에 대하여 매회 1월 단위로 연장을 신청할 수 있으며, 이 신청에 대하여 별도의 기간연장승인통지는 하지 않습니다.)

### [ 이유 ]

1. 이 출원은 발명의 상세한 설명의 기재가 아래에 지적한 바와 같이 불비하여 특허법 제42조제3항의 규정에 의한 요건을 충족하지 못하므로 특허를 받을 수 없습니다.

### [아 래]

- ① 본원 발명의 명세서 중 상세한 설명의 <63> 단락의 [수학식 2]와 <72> 단락의 [수학식 4]에서 ' $V_d/(d_b \cdot r) \cdot K Et$ '와 ' $V_d/d_r \cdot K Et$ '의 'K'는 '>'로 바꾸어야 합니다.
- ② 본원 발명의 명세서 중 상세한 설명의 <133>, <134>, <136>, <183> 단락의 '전류 박막 트랜지스터 (43)'은 '전류 박막 트랜지스터 (143)'으로 고쳐야 합니다.
- ③ 본원 발명의 명세서 중 상세한 설명의 <138> 단락, 1행 및 2행에서 '성장'의 반도체막(210)'에서 '성장'의 의미가 분명하지 않습니다.
- ④ 본원 발명의 명세서 중 상세한 설명의 <144> 단락, 6행의 '특개명 56-13184호' '56-13154호'로 고쳐야 합니다.



- ⑤ 본원 발명의 명세서 중 상세한 설명의 <150> 단락, 4행 내지 6행인 경우, '유기 반도체막(140b)'는 '유기 반도체막(140B)'로 고쳐야 합니다.
- ⑥ 본원 발명의 명세서 중 상세한 설명의 <168> 단락에서 도 7a에 대한 설명이 기재되어 있으나, 실제로 도 7a와 일치하지 않습니다. (<168> 단락의 설명대로라면 도 7a는 도 2의 그림과 비슷해야 합니다.)
- ⑦ 본원 발명의 명세서 중 상세한 설명의 <184> 단락, 1행의 '박리층(122)'는 '박리층(152)'로 고쳐야 합니다.
- ⑧ 본원 발명의 명세서 중 상세한 설명의 <189> 단락, 1행에서 '제 6 실시예'는 '제 5 실시예'로 고쳐야 합니다.

2. 이 출원의 특허청구범위 제1항부터 제7항에 기재된 발명은 그 출원전에 이 발명이 속하는 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자가 아래에 지적한 것에 의하여 용이하게 발명할 수 있는 것이므로 특허법 제29조제2항의 규정에 의하여 특허를 받을 수 없습니다.

[아 래]

본원 발명은 매트릭스형 발광장치에서 유기 반도체막의 형성 및 쓰이는 재료와 발광 소자의 제조 방법 및 쓰이는 재료에 관한 것을 특징으로 하고 있습니다.

또한, 유럽 공개특허공보 EP0665449 (공개일 : 1995년 8월 2일, 이하 '인용 발명 1' 이라 함)는 액정디스플레이 소자에서 잉크젯법을 이용하여 칼라 필터를 형성할 때, 색거짐을 막고 높은 신뢰성을 얻기 위해 수지 물질을 스트라임이나 매트릭스 형태의 패턴으로 형성하는 것을 특징으로 하고 있습니다.

그리고 대한민국 공개특허공보 특1995-0702784 (공개일 : 1995년 7월 29일, 이하 '인용 발명 2'라 함)는 전계 발광 소자에서 제 1 전하 캐리어 주입층인 IT0층과 제 2 전하 캐리어 주입층인 칼슘을 포함하는 전극층에 있어서, 그 사이에 공액화된 폴리머 재료가 용해되어 도포된 뒤, 유기 반도체막 또는 색 방출층의 역할을 하는 것을 특징으로 하고 있습니다.

여기서 본원발명의 청구범위 제1항부터 제7항에 기재된 사항은 아래와 지적한 것에 의하여 인용발명으로부터 용이하게 발명할 수 있습니다.

- ① 본원발명의 청구범위 제1항은 선택적으로 형성되는 유기 반도체 막을 형성하는 방법에 있어서 용매에 녹인 유기 반도체 재료를 잉크젯법으로 도포한 후, 용매를 증발시켜 유기 반도체막을 형성하는 공정을 구비하는 것을 특징으로 하고 있습니다.

그러나, 이는 인용발명 1의 명세서 중 상세한 설명의 4페이지 16행부터 20행과 4페이지 43행부터 52행 및 FIG. 4D 또는 FIG. 7D에서 선택적인 색 형성을 위한 격벽 구조에 잉크젯법을 사용하여 수지를 도포한 뒤 가열하는 방법과 유사합니다.

- ② 본원발명의 청구범위 제2항은 상기 제1항에 있어서 유기 반도체 재료가 폴리머 전구체를 포함하는 것을 특징으로 하고 있으나, 이는 인용발명 1의 방법과 인용발명 2의 2페이지 51행부터 56행에서 칼슘 전극층과 ITO 전극 사이에 형성되는 폴리머 층과 4페이지 9행부터 14행에 기재된 전구체 폴리머 재료의 결합에 의해 용이하게 발명할 수 있습니다.
- ③ 본원발명의 청구범위 제3항은 상기 제1항에 있어서 유기 반도체 재료가 광학재료인 것을 특징으로 하고 있으나, 이는 인용발명 2의 4페이지 15행부터 17행의 광을 방출할 수 있는 폴리머와 유사합니다.
- ④ 본원발명의 청구범위 제4항은 상기 제1항에 있어서 유기 반도체 재료가 '시아노폴리페닐렌비닐렌, 폴리페닐렌비닐렌, ... (중략), 폴리페닐렌, ... (중략), 페난트롤린 유로퐁 착제 등으로부터 선택되는 것을 특징으로 하나, 이는 인용발명 2의 2페이지 45행부터 50행과 3페이지 19행부터 4페이지 3행까지에서 폴리머 층의 재료인 폴리페닐렌비닐렌과 페닐렌 고리에 치환되는 여러 가지 치환기에 의해 용이하게 발명할 수 있습니다.
- ⑤ 본원발명의 청구범위 제5항은 발광 소자의 제조하는 방법에 있어서 용매에 녹인 발광 재료를 잉크젯법으로 도포한 후, 용매를 증발시켜 이루어지는 유기 반도체막으로 이루어진 발광 소자를 형성하는 공정을 구비하는 것을 특징으로 하고 있으나, 이는 유기 반도체 재료 중 발광 재료를 포함하는 인용발명 2로부터 용이하게 발명할 수 있습니다.
- ⑥ 본원발명의 청구범위 제6항은 상기 제5항에 있어서 유기 반도체 재료가 '시아노폴리페닐렌비닐렌, 폴리페닐렌비닐렌, ... (중략), 폴리페닐렌, ... (중략), 페난트롤린 유로퐁 착제 등으로부터 선택되는 것을 특징으로 하나, 이는 인용발명 2에 기재된 폴리머 재료의 발광재료를 잉크젯 방법으로 도포하는 방법과 유사합니다.
- ⑦ 본원발명의 청구범위 제7항은 상기 제6항에서 상기 유기 반도체막상에 반사전극을 형성하는 것을 특징으로 하고 있으나, 이는 인용발명 2의 제 2 전하 캐리어 주입층인 칼슘 전극(접촉)의 형성과 유사합니다.

**[첨 부]**

첨부1 유럽 공개특허공보 EP 0665449호(1995.08.02) 1부.

첨부2 대한민국 공개특허공보 특1995-0702784 (1995.07.29) 1부. 끝.



2005.03.24

특허청

전기전자심사국  
전기심사담당관실

심사관

곽준영



<< 안내 >>

명세서 또는 도면 등의 보정서를 전자문서로 제출할 경우 매건 3,000원, 서면으로 제출할 경우 매건 13,000원의 보정료를 납부하여야 합니다.

보정료는 접수번호를 부여받아 이를 납부자번호로 "특허법 실용신안법 의장법및상표법에 의한 특허료 등록료와 수수료의 징수규칙" 별지 제1호서식에 기재하여, 접수번호를 부여받은 날의 다음 날까지 납부하여야 합니다. 다만, 납부일이 공휴일(토요일·휴무일을 포함한다)에 해당하는 경우에는 그날 이후의 첫 번째 근무일까지 납부하여야 합니다.

보정료는 국고수납은행(대부분의 시중은행)에 납부하거나, 인터넷지로([www.giro.go.kr](http://www.giro.go.kr))로 납부할 수 있습니다. 다만, 보정서를 우편으로 제출하는 경우에는 보정료에 상응하는 통상환을 동봉하여 제출하시면 특허청에서 납부해드립니다.

문의사항이 있으시면 ☎042)481-5645로 문의하시기 바랍니다. 서식 또는 절차에 대하여는 특허고객 콜센터(☎1544-8080)로 문의하시기 바랍니다.